

**Stabilité de l'association fayalite + calcite dans les formations ferrifères métamorphosées ; l'exemple des minéralisations en magnétite du massif de l'Edough (N-E algérien).**

**Stability of the association fayalite + calcite within metamorphosed banded iron formations: the case of the magnetite ores of Edough massif (N-E Algeria).**

Bachir Henni <sup>(a) (b)</sup> & Bernard Guy <sup>(b)</sup>

<sup>a</sup> Département Sciences Naturelles, Ecole Normale Supérieure, B.P 92 Kouba, 16050 Alger, Algérie

<sup>b</sup> Département Géochimie, Centre SPIN, Ecole nat. sup. des mines, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France. Tél. : 04 77 42 01 64

**Auteur correspondant : Bernard GUY : [guy@emse.fr](mailto:guy@emse.fr)**

**Résumé :** Nous étudions les associations minérales observées dans des gisements de fer à magnétite par le métamorphisme de formations ferrifères carbonatées et en particulier l'association fayalite + calcite, réputée impossible, qui a été observée. On se place dans le système Ca-Fe-Si-C-O. Une décarbonatation et une réduction opérant sur des substrats de compositions variables permettent de rendre compte des paragenèses rencontrées. Elles sont visualisées sur des diagrammes de phases où les axes sont les potentiels chimiques de  $O_2$  et de  $CO_2$ , éléments mobiles, les éléments Ca, Fe et Si étant inertes. La méthode est appliquée au Massif de l'Edough, témoin le plus oriental des massifs métamorphiques du littoral algérien. Celui-ci contient d'anciens gisements et indices à magnétite  $\pm$  hématite encaissés dans des schistes à disthène - staurotide - grenat. Les minéraux principaux sont magnétite, hématite, sidérite, quartz, calcite, fayalite, hédénbergite, résultant du métamorphisme de roches à sidérite + calcite + quartz en proportions variables. La stabilité de l'association fayalite + calcite est confirmée par les calculs thermodynamiques.

**Mots clés:** Edough, magnétite, décarbonatation, formations ferrifères, métamorphisme, diagrammes de phases, association fayalite + calcite.

**Abstract:** We explain the mineral associations observed in iron magnetite deposits as resulting from the metamorphism of iron carbonatic formations. The system Ca-Fe-Si-C-O is considered. Phase diagrams are constructed with  $\mu\text{O}_2$  and  $\mu\text{CO}_2$  as co-ordinates (mobile elements), the elements Ca, Fe and Si being inert. The variety of mineral associations is explained by the variety of starting materials and the intensity of reduction and decarbonation processes. The method is applied to the Edough massif, the most oriental witness of the metamorphic massifs of the Algerian coast; it contains ancient deposits of magnetite  $\pm$  hematite ores hosted in kyanite-staurolite-garnet schists. The main minerals of the ore bodies are magnetite, hematite, siderite, quartz, calcite, fayalite, hedenbergite and garnet, resulting from the metamorphism of siderite + calcite + quartz rocks with variable proportions of the starting minerals. The association fayalite + calcite, said to be impossible, is observed and its stability is confirmed by thermodynamics calculations.

**Keywords:** Edough, magnetite, decarbonation, iron formation, metamorphism, phase diagrams.

## **I- Introduction**

Le massif de l'Edough, constitue le témoin le plus oriental des massifs cristallophylliens du littoral algérien ; il est célèbre par la présence d'anciens gisements de magnétite dont certains ont été exploités et d'autres sont en cours de réévaluation (Fig. 1). Peu de travaux ont été entrepris sur les formations englobant ces gisements et indices. Il est délicat de retracer l'évolution pétrogénétique de corps minéralisés dans un contexte complexe de métamorphisme régional du fait des diverses origines possibles des protolithes et la superposition de différents événements métamorphiques. Des travaux de terrain, des études minéralogiques et géochimiques nous ont permis d'apporter de nouveaux résultats sur la caractérisation de ces formations, la nature des phases minérales, les différentes phases de métamorphisme ayant affecté les corps minéralisés et les roches encaissantes, ainsi qu'une mise en évidence des différentes paragenèses des corps minéralisés [12]. Dans cette note, nous proposons une brève étude thermodynamique appuyée sur la discussion de diagrammes de phases afin de comprendre et d'expliquer l'évolution des différents minerais dans leur contexte.

## **II- Description et caractérisation des corps minéralisés**

Les corps minéralisés se présentent sous forme de couches stratiformes plus ou moins lenticulaires de magnétite associés à des roches calcitiques et calcosilicatées; l'ensemble est encaissé dans des schistes à disthène - staurotide - grenat au voisinage de marbres. La localisation des corps minéralisés dans plusieurs sites s'étendant, d'Est en Ouest, sur une quarantaine de kilomètres, de Bou Hamra jusqu'à Bou Maïza en passant par Béléliéta et Berrahal (Fig. 1), et leurs similitudes pétrographiques suggèrent que l'étendue régionale de la minéralisation est héritée des protolithes, à caractère sédimentaire ou volcano-sédimentaire, qui se seraient transformées par métamorphisme régional. L'étude géochimique nous a permis de caractériser ces formations qui correspondent à des roches à affinités carbonato-siliceuses plus ou moins alumineuses et riches en fer ; celui-ci aurait été exprimé sous forme carbonatée, notamment sidérite. La fraction siliceuse viendrait de cherts. Ceci nous a conduit aussi, en nous basant sur plusieurs critères minéralogiques, pétrographiques et géochimiques, et en

comparaison avec d'autres formations ferrifères dans le monde [15], [9], à les définir et les classer comme appartenant au type du faciès silicaté et carbonaté de formations ferrifères (BIF : Banded Iron Formations) anciennes (précambriennes ?), transformées par métamorphisme en corps minéralisés à magnétite [13]. Les similitudes de la géochimie des formations ferrifères dans le monde [6], [7], [8] avec celles notées au niveau du massif de l'Edough apparaissent dans les corrélations inter éléments tracées à partir des données analytiques. On note des corrélations positives entre plusieurs éléments simultanément dans les différents sites du massif de l'Edough malgré leur éloignement de plusieurs kilomètres. Ce type de corrélations positives, entre  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$  par exemple, est connu dans les autres formations ferrifères du monde [6], [5], [1], suggérant que ces deux éléments sont portés par une fraction détritique de shales présente dans les formations ferrifères initiales.

Les analyses à la microsonde montrent parmi les silicates des compositions essentiellement ferrifères avec parfois un peu de Manganèse. L'étude pétrographique nous a permis de distinguer par commodité trois types de faciès : 1er Faciès : Mc (Minerai carbonaté). C'est un minerai à gangue essentiellement carbonatée caractérisé par un rubanement exprimé par une alternance de bandes à calcite et de bandes à calcite + magnétite. Les proportions des bandes à calcite et des bandes à calcite + magnétite sont assez variables d'un échantillon à un autre. De la sidérite est sporadiquement présente et a été identifiée, à l'Est du massif, à Béliéliéta et Bou Hamra essentiellement; le quartz a été rencontré. 2ème Faciès : Ms (Minerai silicaté). Il est caractérisé par un minerai de magnétite à gangue essentiellement silicatée (fayalite et hédénbergite). De l'amphibole est aussi présente (hornblende ferroedenitique et hastingsitique suivant la classification de Leake, 1978, [12]), ainsi que du grenat (Almandin). 3ème Faciès : Mi (Minerai intermédiaire) C'est un minerai que nous considérons comme intermédiaire à cause de ses teneurs en silice plus faibles que celles de Ms. La gangue est constituée d'olivine et hédénbergite. Des bandes essentiellement calcitiques s'intercalent parfois.

### III- Approche thermodynamique : introduction

L'étude précédente indique que les éléments Si, Fe, Ca, C, O, mais aussi Al, Mn et Mg sont présents dans les roches observées. Nous nous restreindrons ici au système simplifié Si-Fe-Ca-C-O ou  $\text{SiO}_2$  FeO CaO  $\text{CO}_2$   $\text{O}_2$ . Dans ce système, les phases minérales constituant les corps minéralisés du massif de l'Edough sont : magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), hédénbergite ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ), quartz ( $\text{SiO}_2$ ) ; nous envisagerons aussi le graphite (C), la wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) et l'andradite ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), dont la non-observation donnera des informations sur les conditions de formation. A la suite de nombreux auteurs qui ont étudié des roches comparables et étant donné le contexte, tant régional que local, nous faisons l'hypothèse que le processus pétrogénétique majeur ayant opéré est une décarbonatation progressive avec départ de  $\text{CO}_2$  ainsi qu'une légère réduction, de roches silico-carbonatées ferrifères initiales ; ceci sera aussi prouvé a posteriori par l'analyse. Dans notre système, nous pouvons donc considérer l'ouverture pour  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  ou la mobilité de ces éléments qui sont libres d'être transférés par infiltration et/ou par diffusion entre le système et son environnement. Ces éléments seront représentés par leurs potentiels chimiques. Par opposition, les éléments CaO, FeO et  $\text{SiO}_2$  seront considérés comme inertes et interviendront par leurs concentrations. Bien que les conditions de pression et température aient pu changer au cours de l'évolution des protolithes, nous nous placerons par simplification à pression et température constantes, dans la mesure où les échanges avec l'extérieur (décarbonatation, réduction) jouent un rôle fondamental dans l'évolution des paragenèses que nous voulons étudier ; d'autres auteurs ont fait des hypothèses identiques [2], [20]. Nous avons choisi  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ , et  $P = 6\text{ kb}$ , en référence aux conditions de cristallisation des paragenèses à grenat-staurotide-disthène relevées dans les schistes encaissant les corps minéralisés, et antérieures au métamorphisme tardif.

Nous reportons les phases minérales des formations ferrifères de l'Edough citées ci-dessus dans le triangle  $\text{SiO}_2$ -CaO-FeO à l'intérieur duquel sont projetées les compositions chimiques des différents types de formations ferrifères et des faciès de minerais (Fig.2, Fig. 3, Tableau 1). La matrice de composition du système avec

les phases choisies est donnée dans le Tableau 2.

Pour construire les diagrammes en potentiels chimiques, nous avons besoin de l'enthalpie libre de Gibbs de formation de chacune des phases. Nous avons utilisé les bases de données de Holland & Powell actualisées en 2001 [14]. Dans notre cas, les enthalpies libres de formation ont été calculées pour les conditions  $T = 600^{\circ}\text{C}$  et  $P = 6 \text{ Kb}$  citées.

#### **IV- Système modèle. Paragenèses observées**

Plaçons-nous dans le cadre simplifié décrit précédemment : les constituants  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO-FeO}$  sont inertes et  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$  mobiles. Nous attendons donc des paragenèses à trois phases correspondant à des assemblages divariants. Les associations réactionnelles univariantes auront 4 phases et les associations invariantes 5 phases. Les différentes paragenèses modèles suivantes définies à partir des observations devront être discutées.

- paragenèses contenant toutes de la calcite : elles sont observées principalement dans le minerai carbonaté :  $\text{Cc} + \text{Sid} + \text{Qtz}$ ,  $\text{Cc} + \text{Mt} + \text{Qtz}$ ,  $\text{Cc} + \text{Hed} + \text{Mag}$ ,  $\text{Cc} + \text{Fay} + \text{Mag}$ .
- paragenèses ne contenant pas ou peu de calcite (minerais silicatés et intermédiaires) et possibilité d'avoir Hédénbergite et fayalite en même temps. En plus des paragenèses précédentes :  $\text{Fay} + \text{Hed} + \text{Mag}$  et  $\text{Cc} + \text{Fa} + \text{Hed}$ .

#### **V- Exploration dans des diagrammes restreints $\mu\text{CO}_2$ - $\mu\text{O}_2$ (à P et T constantes) :**

Nous utilisons le logiciel *Zen+k* [11]. Il est basé sur le concept d'affigraphie [10], présentant une généralisation de l'analyse des paragenèses développées par divers auteurs ([16], [21], [10]) suivant la règle des phases de Gibbs et l'approche de Schreinemakers [19]. Nous construisons des diagrammes pour des compositions

particulières des systèmes (diagrammes « restreints ») : toutes les réactions univariantes possibles ne sont alors pas accessibles à une composition particulière, et les figures correspondantes sont plus lisibles. Nous étudions successivement une composition typique du minéral carbonaté (Fig. 4a et b), une du minéral intermédiaire (Fig. 5) et une du minéral silicaté (Fig. 6). Les compositions utilisées des trois minerais sont données dans le Tableau 1.

Les informations que nous pouvons tirer de l'étude de ces diagrammes sont les suivantes.

a) Informations générales sur la situation des roches étudiées dans le champ  $\mu\text{O}_2$   $\mu\text{CO}_2$  : absence de graphite, d'andradite et de wollastonite ; quasi-absence d'hématite. Cela nous situe au dessus de la courbe de stabilité du graphite, mais à proximité de celle-ci, du fait de l'existence d'associations à fayalite ; ce qui donne des conditions modérées en  $\mu\text{O}_2$  et  $\mu\text{CO}_2$  (on va exceptionnellement dans le champ de l'hématite pour des  $\mu\text{O}_2$  plus élevés) ; on ne va pas non plus dans le champ de stabilité de la wollastonite ni celui de l'andradite, ce qui suggère qu'on n'est pas descendu trop bas en  $\mu\text{CO}_2$ . On est dans le voisinage du point appelé P sur les diagrammes, secteur qui permet l'apparition simultanée des phases quartz, magnétite, hédénbergite, fayalite, calcite (point invariant à 5 phases).

b) Sur les agrandissements des figures 4b, 5 et 6 on voit les principales différences attendues entre les différents minerais. Par rapport au minéral carbonaté, le champ Cc + Hed + Mag est divisé en deux pour les minerais silicaté et intermédiaire et un nouveau champ Fa + Hed + Mag apparaît. Dans le minéral silicaté, le champ Cc + Fa + Mt est divisé en deux et il apparaît un champ Cc + Fa + Hed. L'influence du substrat se fait essentiellement sentir par la dualité : Cc + Hed + Mag (minéral carbonaté) / Fa + Hed + Mag (minerais silicaté et intermédiaire).

c) On peut esquisser une évolution de décarbonatation et de réduction à partir d'associations à sidérite proches du domaine de l'hématite jusqu'aux associations observées dans le gisement (flèche en pointillés sur la figure 4a). La présence de magnétite représente une réduction par rapport à l'hématite, et les associations



calcite + oxyde + silicates représentent une décarbonatation par rapport à l'association à deux carbonates (calcite et sidérite) de départ.

En conclusion, nous soulignerons la cohérence de la démarche thermodynamique : toutes les associations observées correspondent à une même zone des diagrammes, dans le voisinage du point P caractérisé par des valeurs  $\mu\text{O}_2$  et  $\mu\text{CO}_2$  de l'ordre de - 520 kJ pour  $T = 600^\circ\text{C}$  et  $P = 6 \text{ kb}$ .

Un certain nombre d'auteurs ont proposé des grilles pétrogénétiques pour expliquer les associations minérales observées dans le métamorphisme des formations ferrières. Burt [2] a proposé une grille à partir de raisonnements qualitatifs et topologiques, sans utilisation de données thermodynamiques (voir aussi les travaux de Verkaeren [20]). On retrouve sur les diagrammes produits par Burt les principales réactions et points invariants que nous avons nous mêmes trouvés. Dans le secteur du point P qui nous intéresse, la différence entre nos travaux et ceux de Burt concerne la possibilité d'avoir l'association calcite et fayalite effectivement observée et permise par les données thermodynamiques actuelles, alors que Burt considérait que ces deux minéraux étaient incompatibles.

Les auteurs remercient D. Aissa, J.M. Pla, M.L. Pascal, D. Garcia, J. Moutte, J. Verkaeren

### **Bibliographie :**

- [1] J.A. Adekoya, The geology and geochemistry of the Maru Banded Iron-Formation, northwestern Nigeria, Journ. of Afric. Earth Sces. 27 n° 2 (1998) 241-257.
- [2] D. M. Burt, Some phase equilibria in the system Ca-Fe-Si-C-O, Carnegie inst. Wash. Yearbook 70 (1970) 178-184.
- [3] R. Caby, D. Hammor, Le massif cristallin de l'Edough (Algérie) : Un «metamorphic Core Complex» d'âge miocène dans les maghrébides, C. R. Acad. Sc. Paris Série II 314 (1992) 829-835.
- [4] G. Gleizes, J. Boulotton, G. Bossière, P. Collomb, Données lithologiques et pétrostructurales nouvelles sur le massif cristallophyllien de l'Edough (Est algérien), C. R. Acad. Sc. Paris Série II 306 (1988) 163-168.
- [5] M. J. Gole, Archean banded iron-formation, Yilgarn Block, Western Australia, Econ. Geol. 76 (1981) 1954-1974
- [6] G.A. Gross, A preliminary assessment of the chemical composition of iron-formations in Canada, Canad. Mineral. 18 (1980) 223-229.




- [7] G. A. Gross, Manganese and iron facies in hydrolithic sediments, *Spec. Publs int. Ass. Sediment.* 11 (1990), 31-38.
- [8] G. A. Gross, The distribution of rare earth elements in iron-formations. *Global tectonics and metallogeny*, Vol.5, n° 1&2 (1995) 63-67.
- [9] G. A. Gross, Stratiform iron, in *Geology of Canadian Mineral Deposit Types*, (ed) O. R. Eckstrand, W. D. Sinclair and R. I. Thorpe, *Geol. Surv. of Canada, Geology of Canada* n°8 (1996), 41-54.
- [10] B. Guy, J.M. Pla, Structure des diagrammes de phases pour des systèmes chimiques à n constituants et n+k phases : le concept d'affigraphe, *C. R. Acad. Sci. Paris, série IIa* 324 (1997a) 737-743.
- [11] B. Guy, J.M. Pla, "Zen+k", a computer code for phase diagram prediction based on a new multi-dimensional approach, *Intern. Confer. Calphad XXVI*, University of Florida, T. Anderson editor (1997b) D5.
- [12] B. Henni, Les formations ferrifères du massif de l'Edough (Annaba, NE algérien). Etude géologique, géochimique et approche thermodynamique. Thèse Doctorat d'Etat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (USTHB), Alger, 2006, 224 p.
- [13] B. Henni, The magnetite ore bodies of Edough massif: A case of metamorphic banded iron formations (BIF) in Algeria, *First Internat. Conf. and Exhib. on Geo-Resources in the Middle East and North Africa (GRMENA-1)*, Cairo University, Egypt. (2005).
- [14] T.J.B. Holland, R. Powell, An internally-consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest, *Journ. Metam. Geol.* 16 (1998) 309.
- [15] H.L. James, Precambrian iron-formation: Nature, origin and mineralogic evolution from sedimentation to metamorphism, *Diagenesis III, Developments in sedimentology* 47 (1992) 543-589.
- [16] D. S. Korzinskii, *Physicochemical basis of the analysis of paragenesis of Minerals*, Consultant bureau, New York, 1959.
- [17] B. E. Leake, Nomenclature of amphiboles, *Bull. Mineral.* 101 n°4 (1978) 453-468.
- [18] R. A. Robie, B. S. Hemingway, J. R. Fisher, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at high temperatures*, Geological survey bull. Edition corrigée, 1979.
- [19] F.A.H. Schreinemakers, In: *mono and divariant equilibria*, Koninkl. Nederlandse Akad. Wetensch. Proc. (english version), v. 18-28 (29 separate articles in the series), 1915- 1925.
- [20] Verkaeren J. and Bartholomé P., Petrology of the San Leone magnetite skarn deposit (S.W. Sardinia), *Econ. Geol.*, 74, 1, 1979, 53-66.
- [21] E. A. Zen, Construction of pressure-temperature diagrams for multi components systems after the method of Schreinemakers, A geometric approach, *Geol. Surv. Bull.* 1225, 1966.




## Légendes des figures, Captions of figures

**Figure 1:** Situation des formations ferrifères du massif de l'Edough.

Les gisements et minéralisations sont représentées par des étoiles bleues.

**Figure 1 :** Location of the iron formations of the Edough massif. The ore deposits and showings are indicated by blue stars.

**Figure 2:** Les formations ferrifères du massif de l'Edough dans le triangle Ca-Fe-Si. Localités:  Béléliéta  Berrahal  Bou Maïza. Phases minérales : *Mt*: *Magnétite* ; *Hem*: *Hématite* ; *Sid*: *Sidérite* ; *Fa* : *Fayalite* ; *Hed* : *Hédenbergite*; *Q* : *Quartz* ; *Cc* : *Calcite*

**Figure 2 :** The iron formation of the Edough massif in the triangle Ca-Fe-Si. Localities:  Béléliéta  Berrahal  Bou Maïza.

Mineral phases : *Mt*: *Magnetite* ; *Hem*: *Hematite* ; *Sid*: *Siderite* ; *Fa* : *Fayalite* ; *Hed* : *Hedenbergite*; *Q* : *Quartz* ; *Cc* : *Calcite*

**Figure 3 :** Les faciès de minerais dans le triangle CaO, SiO<sub>2</sub>, FeO

Mi : minerais intermédiaire, Ms : minerais silicaté, Mc : minerais carbonaté

**Figure 3 :** The facies of the ores in the triangle CaO, SiO<sub>2</sub>, FeO. Mi: intermediate ore, Ms: silicated ore; Mc: carbonated ore.

**Figure 4a:** Diagramme isotherme isobare (600°C, 6Kb)  $\mu\text{CO}_2$  - $\mu\text{O}_2$  des phases dans le système Ca-Fe-Si-C-O. Diagramme restreint complet, minerais carbonaté

**Figure 4a :** Isotherm and isobaric diagram (600°C, 6kb)  $\mu\text{CO}_2$  - $\mu\text{O}_2$  of the phases in the system Ca-Fe-Si-C-O. Whole restricted diagram, carbonated ore.

**Figure 4b :** Partie du diagramme restreint, minerais carbonaté

**Figure 4b :** Portion of restricted diagram, carbonated ore.

**Figure 5 :** Partie du diagramme restreint, minerais intermédiaire

**Figure 5 :** Portion of restricted diagram, intermediate ore

**Figure 6 :** Diagramme restreint, agrandi, minerais silicaté

**Figure 6 :** Portion of restricted diagram, silicated ore

	FeO (%)	SiO <sub>2</sub> %)	CaO (%)
Mc (Minerai carbonaté)	70	7	23
Ms (Minerai silicaté)	50	36	14
Mi (Minerai intermédiaire)	70	25	5

**Tableau 1.** Compositions (pourcentages molaires) choisies pour les principaux faciès de minerai.

**Table 1.** Typical compositions (molar proportions) for the three principal ore facies.

	<b>Sid</b>	<b>Q</b>	<b>Cc</b>	<b>Fa</b>	<b>Hed</b>	<b>Mt</b>	<b>Wo</b>	<b>Hem</b>	<b>Andr</b>	<b>Gph</b>
<b>FeO (<i>i</i>)</b>	1	0	0	2	1	3	0	2	2	0
<b>SiO<sub>2</sub> (<i>i</i>)</b>	0	1	0	1	2	0	1	0	3	0
<b>CaO (<i>i</i>)</b>	0	0	1	0	1	0	1	0	3	0
<b>CO<sub>2</sub> (<i>m</i>)</b>	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1
<b>O<sub>2</sub> (<i>m</i>)</b>	0	0	0	0	0	0.5	0	0.5	0.5	-1
<b>g<sub>0</sub> (Kj/mol)</b>	-861.39	-953.51	-1301.61	-1637.77	-3030.2	-1282.72	-1718.9	-928.76	-6117.4	-6.66
<b>s (J/mol/K)</b>	204.53	76.29	226.77	413.64	411.8	297.46	197.1	220.65	787.53	-1.16
<b>v (cm<sup>3</sup>)</b>	2.94	2.27	3.69	4.64	6.79	4.45	3.99	3.03	13.19	0.53

**Tableau 2.** Matrice de composition du système étudié ; données thermodynamiques pour T = 600°C, p = 6kb.

Phases: **Sid**: Sidérite; **Q**: Quartz; **Cc**: Calcite; **Fa**: Fayalite; **Hed**: Hédénbergite; **Mt**: Magnétite; **Wo**: Wollastonite; **Hem**: Hématite; **Andr**: Andradite; **Gph**: Graphite. Statut des constituants: *i*: inerte; *m*: mobile. Fonctions thermodynamiques: **g<sub>0</sub>**: enthalpie libre de Gibbs molaire de formation (kj/mol); **s**: entropie molaire (J/mol/K); **v**: volume molaire (cm<sup>3</sup>).

**Table 2.** Composition matrix for the system under study. Thermodynamic data for T = 600°C and p = 6kb.

Phases: **Sid**: Siderite; **Q**: Quartz; **Cc**: Calcite; **Fa**: Fayalite; **Hed**: Hedenbergite; **Mt**: Magnetite; **Wo**: Wollastonite; **Hem**: Hematite; **Andr**: Andradite; **Gph**: Graphite. Status of components: *i*: inert; *m*: mobile. Thermodynamic functions: **g<sub>0</sub>**: Gibbs formation molar energy (kj/mol); **s**: molar entropy (J/mol/K); **v**: molar volume (cm<sup>3</sup>).

Figure 1

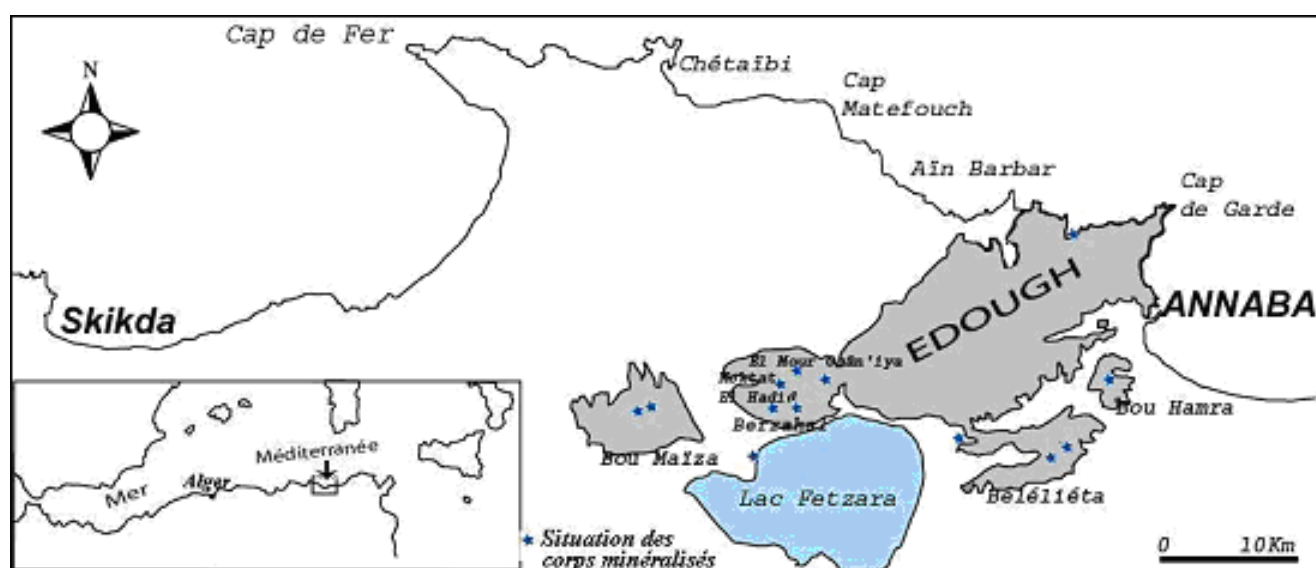


Figure 2

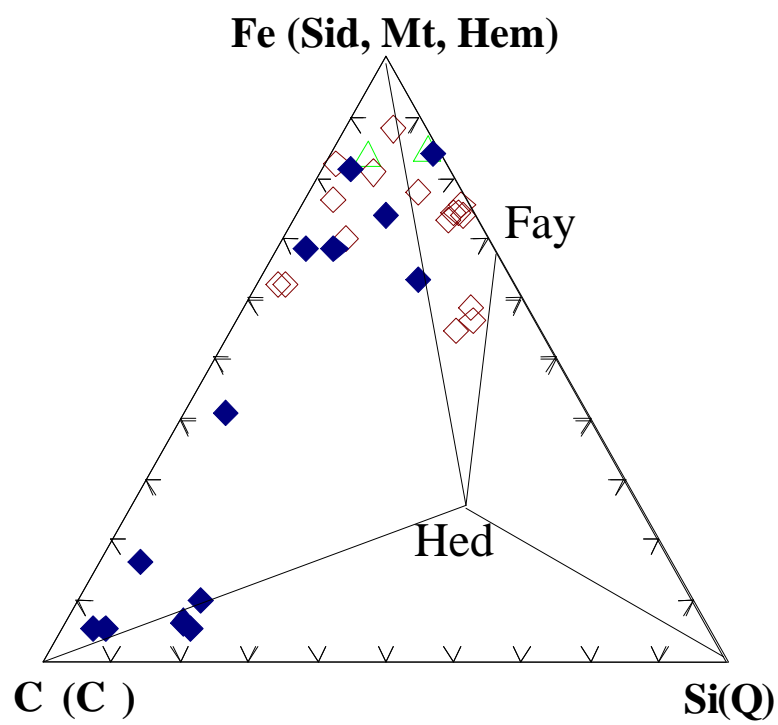




Figure 3

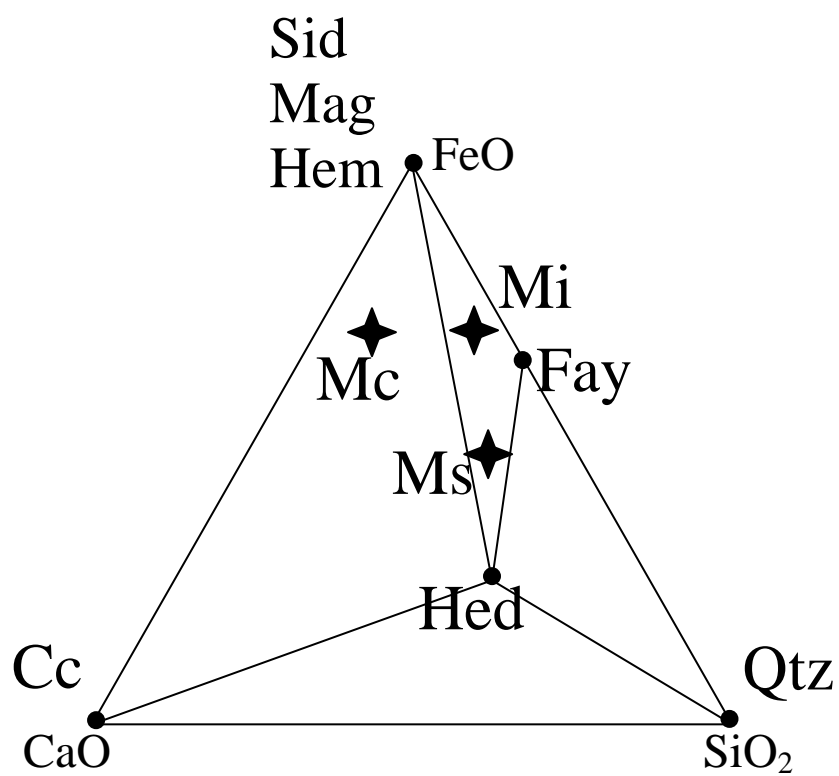


Figure 4a

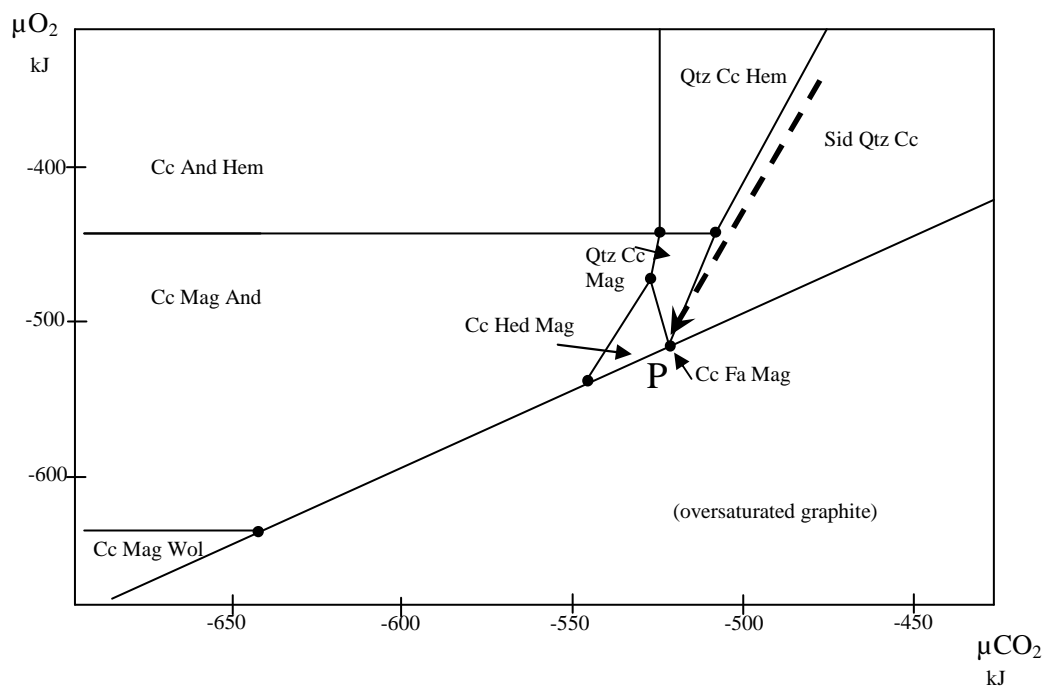


Figure 4b

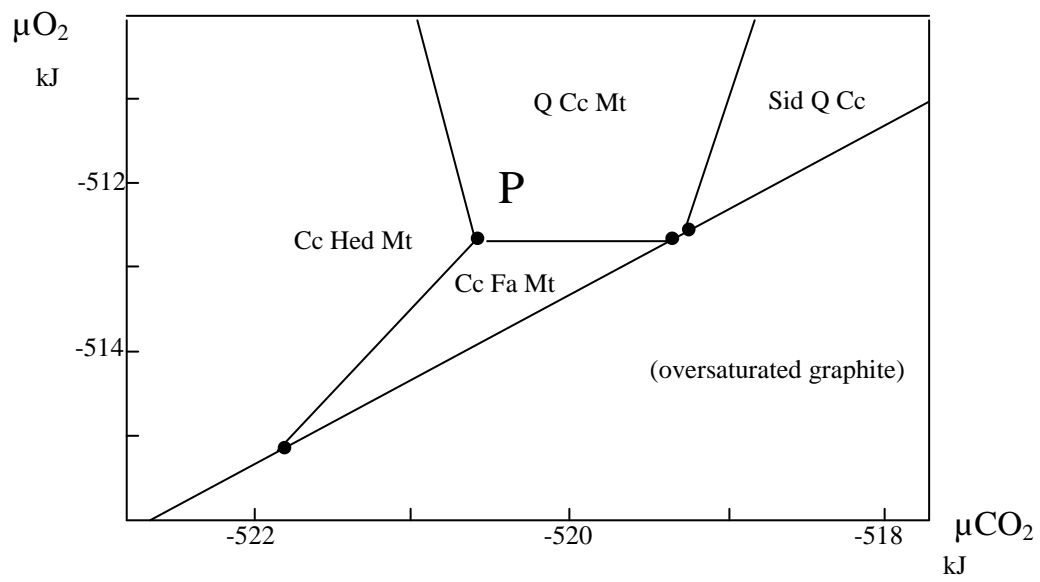


Figure 5

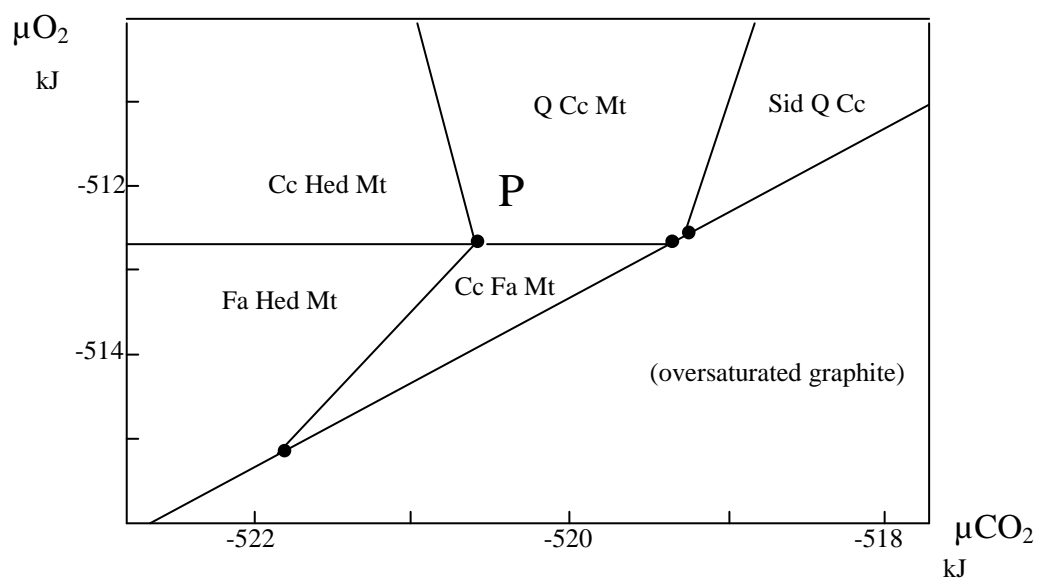
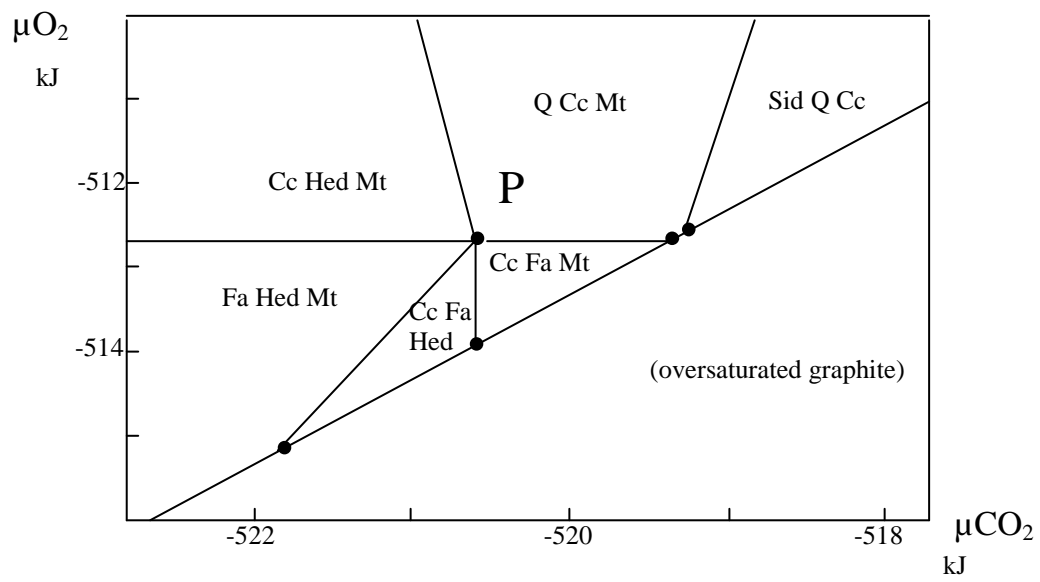


Figure 6



### Abridged English version

The Edough massif constitutes the most Eastern witness of the cristallophyllian massives of the Algerian littoral; it is famous for the presence of magnetite ore deposits some of which were exploited and others are in the course of re-assessment (Fig. 1). Few works have been undertaken on the formations hosting these deposits and showings. The ore-bearing bodies form more or less lenticular stratiform layers of magnetite associated with calcitic and calco-silicated rocks; the unit is hosted in kyanite - staurolite – garnet schists in the vicinity of marbles. The location of the mineralized bodies in several sites, extending, from the East to the West, over about forty kilometers, from Bou Hamra to Bou Maïza through Béléliéta and Berrahal, together with their petrographic similarities, suggest that the regional extent of mineralisation is inherited from sedimentary or volcanogenic protoliths, transformed by regional metamorphism. The petrographic study enabled us to distinguish by convenience three types of facies (Fig. 2, Fig. 3, Table 1): 1st Facies: Mc (carbonated ore). It has a primarily carbonated gangue characterized by an alternation of calcite and calcite + magnetite bands. The proportions of the bands are rather variable from one sample to another. Siderite is sporadically present and was identified in the East of the massif, mostly Béléliéta and Bou Hamra; quartz was met. 2nd Facies: Ms (silicated ore). It is characterized by a primarily silicated gangue (fayalite and hedenbergite). Amphibole is also present (ferroedenitic and hastingsitic hornblende according to the classification of Leake, 1978, [12]), as well as garnet (Almandite). 3rd Facies: Mi (intermediate ore). This ore we regard as intermediate because of its silica contents lower than those of Ms. The gangue consists of olivine. Primarily calcitic bands are intercalated sometimes. The preceding study indicates that the elements Si, Fe, Ca, C, O, but also Al, Mn and Mg are present in the observed rocks. We will restrict ourselves to the simplified system Si-Fe-Ca-C-O or  $\text{SiO}_2$  FeO CaO  $\text{CO}_2$   $\text{O}_2$ . In this system, the mineral phases constituting the ore bodies of the Edough massif are (Table 2): magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), siderite ( $\text{FeCO}_3$ ), fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), hedenbergite ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ), quartz ( $\text{SiO}_2$ ); we will consider also graphite (C), wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) and andradite ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), the non observance of which will give

information on the conditions of formation. Following many authors who studied comparable rocks and being given the context, regional as well as local, we make the assumption that the major petrogenetic process having operated is a progressive decarbonation with  $\text{CO}_2$  departure as well as a limited reduction of initially iron-bearing silico-carbonated rocks; this will also be proven a posteriori by the analysis. In our system, we can thus consider the opening for  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$ , or the mobility of these elements which are free to be transferred by infiltration and/or diffusion between the system and its environment. These elements will be represented by their chemical potentials. By opposition, the elements  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$  and  $\text{SiO}_2$  will be regarded as inert and will be represented by their concentrations. Although the conditions of pressure and temperature could change during the evolution of the protoliths, we will place ourselves by simplification at constant pressure and temperature, insofar as the exchanges with the outside (decarbonation, reduction) play a fundamental role in the evolution of the parageneses; other authors made identical assumptions [2], [20]. We chose  $T = 600^\circ\text{C}$ , and  $P = 6\text{ kb}$ , in reference to the conditions of the garnet-staurolite-kyanite parageneses observed in the schists hosting the mineralized bodies, and predating the late metamorphism. Information which we can draw from the study of these diagrams (Fig. 4a to 6) is as follows. a) General information on the situation of the rocks studied in the field  $\mu\text{O}_2$   $\mu\text{CO}_2$ : absence of graphite, andradite and wollastonite; scarcity of hematite. This locates us above the curve of graphite stability, but close to it, because of the existence of associations with fayalite; this gives moderate conditions for  $\mu\text{O}_2$  and  $\mu\text{CO}_2$  (one goes exceptionally in the field of hematite for higher  $\mu\text{O}_2$ ); one goes neither in the field of wollastonite nor that of andradite, which suggests that one did not go too low in  $\mu\text{CO}_2$ . One stays in the vicinity of the point called P on the diagrams, which allows the simultaneous appearance of quartz, magnetite, hedenbergite, fayalite, calcite (invariant point with 5 phases). b) On the magnification of a portion of the diagrams (figures 4b, 5 and 6) one sees the principal differences awaited between the various ores. Compared to the carbonated ore, the field  $\text{Cc} + \text{Hed} + \text{Mag}$  is divided into two for the silicated and intermediate ores and a new field  $\text{Fa} + \text{Hed} + \text{Mag}$  appears. In the silicated ore, the field  $\text{Cc} + \text{Fa} + \text{Mag}$  is divided into two fields and it appears a field  $\text{Cc} + \text{Fa} + \text{Hed}$ . The influence of the starting rock is mostly revealed in the duality:  $\text{Cc} + \text{Hed} + \text{Mag}$  (carbonated ore) /  $\text{Fa} + \text{Hed} +$

Mag (silicated and intermediate ores). c) One can draw an evolution with decarbonation and reduction starting from associations with siderite, close to the hematite field, to the studied associations (dotted arrow on Fig. 4a). Magnetite represents a reduction when compared to hematite; the associations with calcite + oxide + silicate represent a decarbonation with respect to the starting association with two carbonates (calcite and siderite).

In conclusion, we will stress the coherence of the thermodynamic study: all the observed associations correspond to the same zone of the diagrams, close to the conditions of point P, with  $\mu_{O_2} = \mu_{CO_2} = -520$  kJ, for  $T = 600^\circ\text{C}$  and  $P = 6$  kb. Several authors proposed petrogenetic grids to explain the mineral associations observed in the metamorphism of the iron-bearing formations. Burt [2] proposed a grid based on qualitative and topological reasoning, without use of thermodynamic data (see also the work of Verkaeren [20]). One finds on the diagrams produced by Burt the principal reactions and invariants points which we found ourselves. In the sector of point P which interests us, the difference between our work and those of other authors relate to the possibility of having both calcite and fayalite, as actually observed and permitted by the current thermodynamic data, whereas these two minerals were considered as incompatible.